

37 SEP 2004

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/085711 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/205, C30B  
23/02, 25/14, 29/38, 29/40, C23C 16/34TLO CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒184-0011 東京都 小金井市  
東町 4 丁目 3 4-2 5 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04408

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 7 日 (07.04.2003)

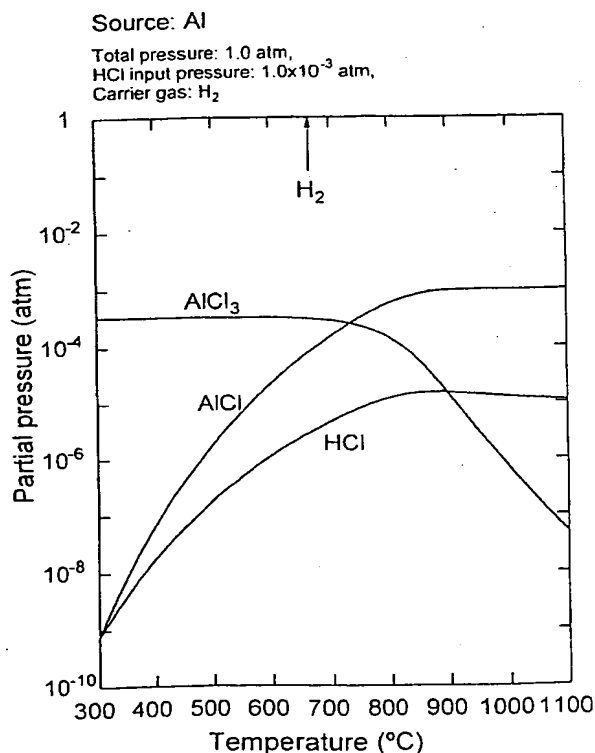
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 額根 明伯 (KOUK-  
ITSU, Akinori) [JP/JP]; 〒184-8588 東京都 小金井市 中  
町 2 丁目 2 4-1 6 東京農工大学工学部内 Tokyo (JP).  
熊谷 義直 (KUMAGAI, Yoshinao) [JP/JP]; 〒184-8588  
東京都 小金井市 中町 2 丁目 2 4-1 6 東京農工  
大学工学部内 Tokyo (JP). 丸井 智敬 (MARUI, Tomo-  
hiro) [JP/JP]; 〒184-8588 東京都 小金井市 中町 2 丁目  
2 4-1 6 東京農工大学工学部内 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-106102 2002 年 4 月 9 日 (09.04.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 農  
工大ティー・エル・オー株式会社 (TOKYO UNI-  
VERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY(74) 代理人: 伊藤 充 (ITO, Mitsuru); 〒160-0004 東京都  
新宿区 四谷 3 丁目 2-1 7 四谷中央ビル 6 F Tokyo  
(JP).

[続葉有]

(54) Title: VAPOR PHASE GROWTH METHOD FOR Al-CONTAINING III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR,  
AND METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING Al-CONTAINING III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR(54) 発明の名称: Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長方法、Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法ならびに製  
造装置

(57) Abstract: A method for growing a crystal of an Al-containing III-V group compound semiconductor by the conventional HVPE method, characterized in that it comprises a step of reacting Al with hydrogen halide at a temperature of 700°C or lower to form a halide of Al. The method has allowed the suppression of the formation of aluminum chloride ( $AlCl$ ) or aluminum bromide ( $AlBr$ ) reacting violently with quartz, which is the material of a reaction vessel for the growth, resulting in the achievement of the vapor phase growth of an Al-containing III-V group compound semiconductor at a rate of 100 microns/hr or more, which has lead to the mass-production of a substrate and a semiconductor element having satisfactory resistance to adverse environment.

(57) 要約: Alを含むIII-V族化合物半導体を従来のHVPE法で結晶成長させる場合にて、石英と反応する塩化アルミニウム ( $AlCl$ )、臭化アルミニウム ( $AlBr$ ) の発生を抑制するために、III族としてAlを含むIII-V族化合物半導体を、気相エピタキシー法で結晶成長させる方法にて、Alとハロゲン化水素とを、700°C以下の温度で反応させた。この結果、反応容器である石英と激しく反応する塩化アルミニウム ( $AlCl$ )、臭化アルミニウム ( $AlBr$ ) の発生を抑制した。このことで100ミクロン/hour以上の速度のAl系III-V族化合物半導体気相成長が可能となり、基板や耐劣環境半導体素子が量産できるようになった。つまり、Alとハロゲン化水素とを、700°C以下の温度で反応することで、上記課題を解決したのである。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/085711 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長方法、Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法ならびに製造装置

#### 技術分野

本発明は、Al 系 III-V 族化合物半導体にて 100 ミクロン以上の厚膜の製造方法と製造装置に関するものである。ここで、「Al 系 III-V 族化合物半導体」とは、III 族元素 Al（アルミニウム）を含有するすべての III-V 族化合物半導体を意味する。具体的には、AlN、AlGa<sub>n</sub>N、AlGa<sub>1-n</sub>P、Al<sub>n</sub>Ga<sub>1-n</sub>N などであって、Al、Ga、In など III 族元素の成分比、N、P など V 族元素の成分比は任意である。

#### 背景技術

Al を含む III-V 族化合物半導体は現在および将来とも重要な地位を占める。その理由のひとつは、バンドギャップ（禁制帯幅）エネルギーが大きな値であるので、他の半導体では不可能な紫外線域の短波長発光が可能であることである。例えば AlN のバンドギャップ（禁制帯幅）エネルギーは、5 ～ 6eV である。これに対して比較的バンドギャップが大きいとされる GaN で、3.5eV 程度である。

Al 系 III-V 族化合物半導体を利用すれば各種の表示に用いられる高輝度発光ダイオード、CD や DVD の読み書きに使用されるレーザ、光通信用レーザなどさまざまな波長帯域の発光源が得られる。これら半導体発光源は現在の IT 社会には無くてはならないものとなっている。

もうひとつの理由は、同じくバンドギャップ（禁制帯幅）エネルギーが大きいことからくるもので、放射線等による誤作動が少ない「耐劣悪環境半導体」を構成しうることである。劣悪環境とは、原子炉などの放射線源の近傍、あるいは

高高度を飛行するため、宇宙線にさらされる飛行物体や人工衛星に使用される環境などである。

このバンドギャップの特徴は Al (アルミニウム) 元素からくる特性である。したがって、III 族元素である Al (アルミニウム) をさまざまな含有率で含有する AlN、AlGa<sub>N</sub>、AlGa<sub>I n</sub>P など「Al 系 III-V 族化合物半導体」が、上記のような半導体光源および耐劣悪環境半導体の核となるものとして求められていた。

ここで、かかる半導体発光部や耐劣悪環境半導体の機能部は、数ミクロン以下の薄膜を積層して形成する。これは公知の液相エピタキシー (LPE : Liquid Phase Epitaxy) 法、分子線エピタキシー (MBE : Molecular Beam Epitaxy) 法、有機金属気相エピタキシー (MOVPE : Metalorganic Vapor Phase Epitaxy) 法などで形成可能である。

しかしながら、積層プロセスを行うには 100 ミクロン以上の厚みの「基板」が必要である。この基板を、LPE 法、MBE 法、MOVPE 法によってつくるのは困難である。すなわち、MBE 法、MOVPE 法では、数ミクロン以下の薄膜形成に適した方法であるが、100 ミクロン以上の厚膜形成には、長時間を要するため、実用的には不可能である。

また LPE 法は、100 ミクロン程度までの厚膜成長には適しているが、その成長方法自体の問題点から大面積成長や量産には適していない。すなわち、LPE 法は、金属を溶融 (メルト) して液相で成膜する方法であるが、メルトに高エネルギーを要すること、成長基板とメルトとの「ぬれ」が必ずしもよくないこと、などの問題があつて実用的ではない。

100 ミクロン以上の厚膜形成には別の方法がある。それは「ハイドライド気相エピタキシー (HVPE : Hydride Vapor Phase Epitaxy) 法」である。HVPE 法は、Ga、In などをハロゲン化物として気流輸送し、V 族水素化物と反応させ化合物半導体を製造する方法であつて、厚膜形成に適している。HVPE 法を「

「ハライド気相エピタキシー法」と呼称することもあるが、同じものである。

5 HVPE法は、石英反応管を用い、結晶成長部分のみならず周りの石英反応管が高温とするホットウォール (Hot wall) 方式である。これに対して、前記MOVPE法は、基板結晶のみを加熱し、周りの石英反応管は高温にならないコールドウォール (Cold wall) 方式である。また前記MBE法は、超高真空チャンバーを用いた方法で石英を反応系に含んでいない方法である。

石英反応管ホットウォール方式である HVPE 法の利点は、特に成長速度が大きいことである。このため、従来より厚膜が必要な高感度光センサー、厚膜で高品質な結晶が要求されるパワーデバイス (特に、GaAs を用いた電源系のデバイス) に用いられ、さらに前記のような基板、特に GaN 基板の製造法として利用されている。これは、たとえば特開平 10-215000「窒化ガリウム系化合物半導体の結晶成長方法 (豊田合成株式会社他)」、特開平 10-316498「エピタキシャルウェハおよびその製造方法 (住友電工株式会社)」などに記載されている。

15 しかしながら、上記 HVPE 法で製造された GaN 基板上に、たとえば Al を含有する AlGaIn などのヘテロ成長をMBE法、MOVPE法などで行おうとすると、基板と積層膜との格子定数差や熱膨張係数の差により、GaN 層上の Al 系結晶にクラックが入るなどの問題が発生する。そのため、種々の応用デバイスが実用化できなかった。

20 この問題を解決するには、Al を含んだ III-V 族化合物半導体の基板を HVPE 法にて製造すればよい。しかし、ここで大きな問題があった。すなわち、III 族元素である Al のハロゲン化物 (AlCl、AlBr) が反応容器である石英と激しく反応する。この反応のため、石英反応容器からの Si によって化合物半導体が Si で汚染される。そればかりか、石英容器自体の破損を引き起こす。それで、高成長速度による生産性の高さにもかかわらず、Al 系の HVPE 法は半導体のエピタキシャル成長に適さないと考えられてきた。

25

本発明は、Al を含んだ III-V 族化合物半導体の基板を、HVPE 法で製造することを課題とする。HVPE 法で、Al を含んだ III-V 族化合物半導体の量産技術が確立されれば、その基板上に AlGaIn などのヘテロ成長を行っても、基板と積層膜との格子定数の差や、熱膨張係数の差によるクラック発生などが回避されるので、種々の応用デバイスが実用化できる。

また、本発明は放射線による誤作動が少ない「耐劣悪環境半導体」を構成する Al を含んだ III-V 族化合物半導体の厚膜素子の好適な製造方法、製造装置を提供することも課題とする。

本発明は、III 族として Al を含む Al 系 III-V 族化合物半導体を、気相エピタキシー法で結晶成長させる方法において、Al とハロゲン化水素とを、700℃以下の温度で反応させ、Al のハロゲン化物を生成させる工程を有することで問題を解決した。

すなわち、700℃以下の温度で Al とハロゲン化水素とを反応させることにより、反応生成する Al のハロゲン化物の分子種は、石英と反応する一ハロゲン化物から石英と反応しない三ハロゲン化物になる。それで従来問題であった反応容器である石英との反応が回避される。

Al の三ハロゲン化物は、具体的には三塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}_3$ ) や三臭化アルミニウム ( $\text{AlBr}_3$ ) などである。本案は、700℃以下の温度にすることで、反応容器である石英と激しく反応する一ハロゲン化物である塩化アルミニウム ( $\text{AlCl}$ )、臭化アルミニウム ( $\text{AlBr}$ ) の発生を抑制した。

Al の三ハロゲン化物を成長部に輸送し、700℃以上の温度の成長部でハロゲン化物と V 族の水素化物とを反応させ、サファイア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) や Si などの種結晶 (基板結晶) 上に Al 系 III-V 族化合物半導体を気相成長させる。これは公知の HVPE 法と同様である。本発明の原理は熱力学解析法を用いて導かれたもの

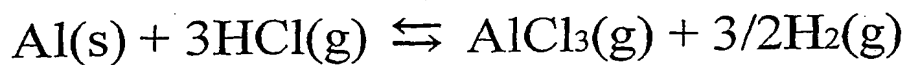
で、本発明者らの研究成果である。これを以下に説明する。

本案は、H V P E 法において好適に実施できる。H V P E 法のハロゲン化物発生反応では、石英反応管内に金属 Al または金属 Al と金属 Ga の混合物を設置し、管内には水素(H<sub>2</sub>)および不活性ガス(Inert Gas : IG)を混合したキャリアガスと共に塩化水素(HCl)ガスを導入する。

反応管の加熱中、上記の金属原料の近傍に存在するガス種としては、AlCl<sub>3</sub>, AlCl, GaCl<sub>3</sub>, GaCl, HCl, H<sub>2</sub> および IG の 7 種が考えられる。

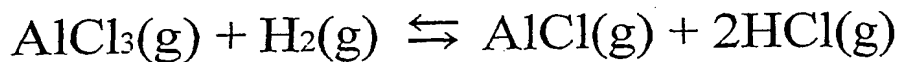
Al および Ga のハロゲン化物は下記の化学平衡の式「化学式 1」～「化学式 4」の反応により生成される。そして、これらの反応式における平衡定数は「数式 1」～「数式 4」式のようにになる。

「化学式 1」



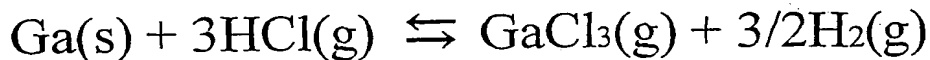
[平衡定数] K 1

「化学式 2」



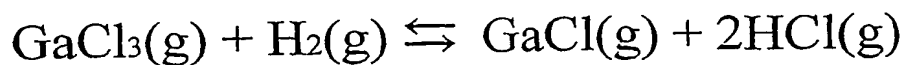
[平衡定数] K 2

「化学式 3」



[平衡定数] K 3

「化学式 4」



[平衡定数] K 4

「数式 1」

$$K1 = \frac{P_{\text{AlCl}_3} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}{a_{\text{Al}} \cdot P_{\text{HCl}}^3} \quad \left[ \begin{array}{l} P_* \text{ はガス*の分圧} \\ a_{\text{Al}} \text{ は Al の活量} \end{array} \right]$$

5

「数式 2」

$$K2 = \frac{P_{\text{AlCl}} \cdot P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{AlCl}_3} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

「数式 3」

$$K3 = \frac{P_{\text{GaCl}_3} \cdot P_{\text{H}_2}^{3/2}}{a_{\text{Ga}} \cdot P_{\text{HCl}}^3} \quad \left[ a_{\text{Ga}} \text{ は Ga の活量} \right]$$

「数式 4」

$$K4 = \frac{P_{\text{GaCl}} \cdot P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{GaCl}_3} \cdot P_{\text{H}_2}}$$

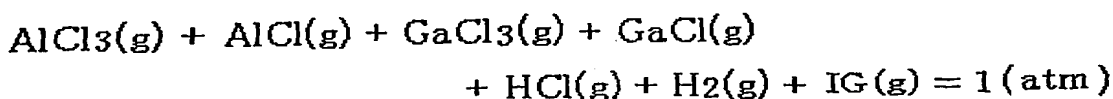
10

ここで「数式 1」「数式 3」式中の Al および Ga の活量とは、それぞれ Al



と Ga の混合金属中の割合である。また系の圧力による束縛条件は、「数式 5」式のようなものである。「数式 5」式の右辺は、系の全圧（1 気圧（atm））である。

「数式 5」



水素と不活性ガスに対する塩素の比率パラメータ A は、「数式 6」式、キャリアガス中の水素比率パラメータ F は、「数式 7」式のように示される。水素、塩素、不活性ガス(IG)は、いずれも固相に析出しないので、これらのパラメータは一定である。よって、これらパラメータは計算上利用できるし、実際のプロセスでの操作量として用いることができる。

「数式 6」

$$A = \frac{\frac{3}{2}P_{\text{AlCl}_3} + \frac{1}{2}P_{\text{AlCl}} + \frac{3}{2}P_{\text{GaCl}_3} + \frac{1}{2}P_{\text{GaCl}} + \frac{1}{2}P_{\text{HCl}}}{\frac{1}{2}P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{IG}}}$$

「数式 7」

$$F = \frac{\frac{1}{2}P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}}{\frac{1}{2}P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{IG}}}$$

以上の「数式 1」～「数式 7」を連立させ、これら方程式から 7 つのガス種の平衡分圧を温度の関数で求める。その結果を、縦軸を平衡分圧、横軸を温度としてプロットすると図 1 および図 2 が得られる。図 1 は金属原料に Al のみを、図 2 は金属原料として Al と Ga の混合物（Al 含有量 10%）を用いた場合であって、7 種のガスの、平衡分圧の温度依存性を示している。

なお、反応管内の全圧は 1.0 atm で HCl ガスの供給分圧は  $1.0 \times 10^{-3}$  atm とし、キャリアガスは水素のみで不活性ガス (IG) は使用していない。図 1、図 2 上方の H<sub>2</sub> の矢印は、H<sub>2</sub> 分圧が 1.0 atm に近いことを示す。また、図の縦軸のガス分圧は、対数スケールであることに注意されたい。

図 1 の Al のみを原料とする場合において、原料部温度が 700 °C 以上では AlCl が AlCl<sub>3</sub> よりも優先的に発生するのに対し、原料部温度が 700 °C 以下では、AlCl よりも AlCl<sub>3</sub> の平衡分圧の方が勝っていることがわかる。つまり、700 °C 以下では石英反応管と反応する AlCl の発生が抑えられ、石英反応管と反応しない AlCl<sub>3</sub> の生成反応が優位であることがわかる。

また、図 2 は Al と Ga の混合物を原料に用いた場合であるが、この場合でも原料部温度 700 °C 以下では AlCl よりも AlCl<sub>3</sub> の生成が優位であり、石英反応管と反応しない AlCl<sub>3</sub> の形で Al のハロゲン化物が生成されている。

図 2 の場合、Ga のハロゲン化物も同時に生成する。こちらについては全温度域において GaCl の生成が GaCl<sub>3</sub> の生成に勝っている。しかし幸いにも、Ga のハロゲン化物は GaCl、GaCl<sub>3</sub> の両者共に石英反応管とは反応しないため問題は生じない。

よって、700 °C 以下なら石英反応管と反応しない Al および Ga のハロゲン化物ガスが生成される。これらハロゲン化物を成長部である別ゾーンにガス輸送し、そこでハロゲン化物と V 族の水素化物とを反応させる。ガス輸送して別ゾーンとすれば、原料金属がないので Al の一ハロゲン化物の生成反応は起こらないので 700 °C 以上に昇温してよい。そこで、サファイア (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) や Si などの種結晶 (基板結晶) 上に Al 系 III-V 族化合物半導体が早い成長速度で気相成長できる。

すなわち、本案は III 族として Al を含む Al 系 III-V 族化合物半導体を、気相エピタキシー法で結晶成長させる方法にて、Al 単独、あるいは、Al を含む III 族金属の混合物とハロゲン化水素とを、700 °C 以下の温度で反応させ、ハロゲン

化物を生成する工程を有することを特徴とする。本案は、HVPE（ハイドライ  
ド気相エピタキシー）法において特に好適に実施できる。

また本案では、石英反応管と反応する  $\text{AlCl}_3$  の発生が抑えられているので、  
石英反応管ホットウォール方式である HVPE 法の大きな成長速度の利点を活かし  
5 た Al-V 族、Ga-V 族の混晶半導体など Al 以外の III 族金属との混晶半導体の製造  
も可能である。

ここで、ハロゲン化水素は具体的には、塩化水素あるいは臭化水素あるいは  
沃化水素ガスである。Al とハロゲン化水素との反応温度は  $300^\circ\text{C}$  から  $700^\circ\text{C}$  の間  
であって、 $600^\circ\text{C}$  程度が好適である。

本案を適用した HVPE 法による気相エピタキシャル成長を繰り返して、III  
族として Al を含む組成の異なる複数の III-V 族化合物半導体膜を厚膜で積層した  
Al 系 III-V 族化合物半導体が製造できる。これは、格子定数を徐々に変化させて  
最終的に MBE 法や MOVPE 法などで用いる基板（種結晶）の表面を作り込む  
方法として有効であるし、放射線による誤作動が少ない「耐劣悪環境半導体」の  
15 製法としても有効である。

すなわち、固体 Al とハロゲン化水素とを、 $700^\circ\text{C}$  以下の温度で反応させ、Al  
のハロゲン化物を生成する第一の工程と、第一の工程で生成した Al のハロゲン  
化物、および V 族を含有するガスとを、 $700^\circ\text{C}$  以上の温度で基板結晶面にて反応  
させることで、Al 系 III-V 族化合物半導体を前記基板結晶上に積層して気相成長  
20 する第二の工程とを有し、第一の工程に用いるハロゲン化水素の量、および第一  
の工程に用いる不活性ガスの量、および第二の工程に用いる V 族を含有するガ  
スの量、の少なくとも一つの量を変化することで、それぞれ異なる組成の半導体  
膜を基板結晶面に積層して様々な組成で積層された Al 系 III-V 族化合物半導体を  
製造することができる。

ここで、組成の異なる部位の界面で結晶格子に不連続が生じて、欠陥が発生  
25 しないように注意しなければならない。それには、第一の工程に用いるハロゲン

化水素の量、および第一の工程に用いる不活性ガスの量、および第二の工程に用いる V 族を含有するガスの量、などの量を不連続変化させるより、徐々に連続的に変化するのが好ましい。かかる量は、ガス流量制御で変化すればよいが、供給ガス分圧の制御で変化させてもよい。もちろん、この積層プロセスでも第一の工程で生成する Al のハロゲン化物は、700 °C 以下の温度であるので、石英と反応する一ハロゲン化物の発生が抑えられるので、石英管など石英素材の装置でよい。

また、固体原料として、Al を含む III 族金属の固体混合物を用いれば、Al のハロゲン化物に加えて、Al 以外の III 族金属のハロゲン化物が発生するので、これと V 族を含有するガスとが反応してなる III-V 族化合物半導体の組成のバリエーションはさらに増えて好適である。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、原料 Al と HCl との反応で生成する平衡分圧と温度の関係のグラフである。

図 2 は、混合原料 (Al 10% + Ga 90%) と HCl の反応で生成する平衡分圧と温度の関係のグラフである。

図 3 は、横型石英反応管を用いた本発明 Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長装置実施例の断面図である。

図 4 は、原料温度 850 °C で原料輸送後の石英反応管の写真 (1 時間反応) を表す説明図である。

図 5 は、原料温度 650 °C で原料輸送後の石英反応管の写真 (5 時間反応) を表す説明図である。

図 6 は、本発明 Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長装置の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本案の Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長、あるいは同半導体の製造を実現するHVPE（ハイドライド気相エピタキシー）装置について説明する。

装置は、図6の装置模式図に示すように固体Al、あるいはAlを含むIII族金属の固体混合物の保持手段10、図中の「ハロゲン化水素」の矢印で示すハロゲン化水素の導入手段、「キャリアガス」の矢印で示すハロゲン化水素のキャリアガスの導入手段を具備し、かつ300℃から700℃の温度に保持された第一の反応ゾーン8を有する。

キャリアガスは、水素あるいは不活性ガスを用いればよく、水素と不活性ガスの混合ガスを用いてもよい。不活性ガスは、窒素またはヘリウムなどである。水素が用いられるのは、結晶への不純物取り込みが少ない等の利点があるためである。

さらに装置は、種結晶基板の保持手段11と、図中「連続ガス流」の矢印で示す第一反応ゾーンで生成したAlのハロゲン化物の導入手段と、図中「V族を含有するガス」矢印で示すV族を含有するガスの導入手段とを具備し、かつ700℃から1300℃の温度に保持された第二の反応ゾーン9を有することが特徴である。

この構成は、公知のHVPE（ハイドライド気相エピタキシー）装置と同様に、図3のような横型石英反応管3をもちいた構成で実現可能である。図6のハロゲン化水素の導入手段は、図3の7に示すガス導入管でよい。図3はハロゲン化水素である塩化水素ガスを、水素ガスをキャリアガスとして導入する例である。

ここでは、ハロゲン化水素とキャリアガスをプレミックス（導入前混合）しており、ハロゲン化水素の導入管とキャリアガス導入管とが一体化しているが、プレミックスせず個別の導入管を設けてもよい。キャリアガスは、反応のための混合と第一の反応ゾーンから第二の反応ゾーンへの連続流れをつくるために導入される。

図 3 の例のように、第一の反応ゾーン 8 と、第二の反応ゾーン 9 とが、横型反応管 1 の内部に隣接して配置され、石英反応管の第一の反応ゾーン 8 位置に、1 を取り巻くように配備された 300 °C から 700 °C に加熱する第一加熱手段 20 と、石英反応管の第二の反応ゾーン 9 位置に、1 を取り巻くように配備された 700 °C から 1300 °C に加熱する第二加熱手段 21 とがそれぞれ配設されているのが好適である。

加熱手段は、公知の抵抗加熱や輻射加熱装置を用いればよい。20 と 21 とは独立に温度制御される方がよい。もちろん、抵抗加熱線の密度や輻射光源の配置等で簡便に温度調節できるように工夫してもよい。

図 3 の 1 は、石英製の横型反応管であり、これを取り巻くように 20、21 のヒータを備えている。

反応管内部には原料例である Al を収容するアルミナ製の Al ボート 4、および気相エピタキシャル成長させるための種結晶として、たとえば Si 基板 6 が設置されている。Al ボート 4 は 20 により、300 °C から 700 °C の範囲で加熱されており、Al ボート 4 近傍が第一の反応ゾーン 8 である。（図 3 では 8 の図示を略す）

第 1 のガス導入管 7 にて、ハロゲン化水素である塩化水素ガスが、キャリアガスである水素ガスによって Al ボート 4 近傍に導入される。ここでハロゲン化物の生成反応が起こり、 $\text{AlCl}_3$ （三塩化アルミニウム）が生成される。

反応管 1 には、もう一つの原料である  $\text{NH}_3$  を導入するための原料導入管 3 が設けられている。この原料導入管 3 で V 族である N を含有するガス  $\text{NH}_3$  が導入される。このガスは、20 で 300 °C から 700 °C に加熱された領域で予熱され、21 で 700 °C から 1300 °C に加熱された Si 基板 6 近傍に送られる。基板 6 近傍が第二の反応ゾーン 9 である。（図 3 では 9 の図示を略す）

図 6 中の「連続ガス流」の矢印で示す第一反応ゾーンで生成した Al のハロゲン化物の導入手段は、図 3 の構成においては、第一反応ゾーンから第二反応ゾ

ーンに向かうキャリアガスの連続ガス流である。すなわち、第一の反応ゾーンに導入されるガスのガス流で、第一反応ゾーンで生成した Al のハロゲン化物が第二の反応ゾーンに導入される。

#### 実施例

5 比較例 1 : 図 4 は比較実験であって、Al 原料部温度を 850℃ (本案の範囲外) に設定し、Al 原料部に HCl および水素を導入し、析出部を 1000℃ に設定した。その 1 時間経過後の反応管の、析出部分の写真が図 4 である。本案記載の解析結果を反映し、原料部から AlCl (一塩化アルミニウム) が析出部に輸送され、1000℃ に過熱された石英反応管と反応し、石英反応管中央の内部が黄色に変色している。この黄色は Al の酸化物から生じる色である。

実施例 1 : 図 5 は本案の方式であって、Al 原料部温度を 650℃ に設定し、Al 原料部に HCl および水素を導入し、析出部を 1000℃ に設定した。その 5 時間経過後の反応管の、析出部分の写真が図 5 である。本案記載の解析結果の通り、650℃ の Al 原料部温度では反応性の AlCl (一塩化アルミニウム) はほとんど発生せず、Al 成分は AlCl<sub>3</sub> として輸送される。写真からも全く石英反応管に変化が無く、本発明による Al 原料部温度を 300℃ から 700℃ の範囲で Al 原料を輸送すれば、石英反応管と反応することなく成長部に輸送できることが確認できた。

15 実施例 2 : 図 3 の気相成長装置によって、AlN のエピタキシャル成長を実際に行った。成長過程の詳細は、以下の通りである。まず、Al 原料部温度を 650℃ に保ち、HCl とキャリアガス水素を導入した。また、Si 基板付近の温度を 900 から 1100℃ の範囲で変化させながら、NH<sub>3</sub> とキャリアガス水素を導入した。その結果、Si 基板近傍の析出部で AlCl<sub>3</sub> と NH<sub>3</sub> の反応が起こり、AlN 結晶が Si 基板上にエピタキシャル成長した。

25 ここで、HCl の供給分圧を  $1 \times 10^{-4}$  atm ~  $5 \times 10^{-2}$  atm の範囲で種々変更し、また、NH<sub>3</sub> の供給分圧を 0.1, 0.2, 0.4, 0.5 atm と変更して、複数の成長実験を行っ

た。その結果、Al 原料温度 600℃、成長温度が 1000℃付近で、HCl 供給分圧が  $5 \times 10^{-3}$  atm、NH<sub>3</sub> 供給分圧が 0.2atm の条件下で結晶品質の良好な AlN エピタキシャル成長層を Si 基板上に成長させることができた。

さらに、HCl 供給分圧および NH<sub>3</sub> 供給分圧を増加させることにより、成長速度が 200 ミクロン／hour という成長速度が記録された。これは、MOVPE 法における 1－3 ミクロン／hour、MBE 法における 1 ミクロン／hour 以下と比較して、はるかに早く、本発明が量産性に優れ、工業的に有望な方法と装置であることが確認された。

また、別の実験により、Al 原料に代え Al 50%および Ga 50%の混合原料を用いた AlGa<sub>0.5</sub>N の気相成長実験を行った。混合原料を 600℃に保ち、HCl 供給分圧  $2 \times 10^{-3}$ atm、および NH<sub>3</sub> 供給分圧 0.3atm、成長温度 1010℃の条件下で成長を行った。その結果、成長速度 50 ミクロン／hour で Al<sub>0.4</sub>Ga<sub>0.6</sub>N の高品質結晶が得られた。

本案は、HVPE（ハイドライド気相エピタキシー）法およびHVPE装置の改良として説明したが、これに限定されることはなく、一般の気相エピタキシー法とその装置において Al のハロゲン化物を用いるすべての技術に適応が可能である。

本発明の Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法と装置によれば、非常に速い成長速度が得られることから、従来得られなかった厚膜の Al 系 III-V 族化合物半導体が実用レベルでの量産することが可能となる。したがって、これを基板としてもちいれば各種の表示に用いられる高輝度発光ダイオード、CD や DVD の読み書きに使用されるレーザ、光通信用レーザなどさまざまな波長帯域の発光源が量産実用化される。また、厚膜素子として放射線などによる環境誤作動が少ない耐劣悪環境半導体が実用生産できる。



1. III 族として Al を含む III-V 族化合物半導体を、気相エピタキシー法で結晶成長させる方法において、固体 Al とハロゲン化水素とを、700℃以下の温度で反応させ、Al のハロゲン化物を生成する工程を有することを特徴とした Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長方法。
2. III 族として Al を含む III-V 族化合物半導体を、気相エピタキシー法で結晶成長させる方法において、Al を含む III 族金属の固体混合物とハロゲン化水素とを、700℃以下の温度で反応させ、Al のハロゲン化物、および Al 以外の III 族金属のハロゲン化物を生成する工程を有することを特徴とした Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長方法。
3. ハロゲン化水素が、塩化水素あるいは臭化水素あるいは沃化水素である、請求の範囲第 1 項から 2 項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の気相成長方法。
4. 気相エピタキシー法による気相エピタキシャル成長を繰り返して、III 族として Al を含む組成の異なる III-V 族化合物半導体を積層した、III-V 族化合物半導体を製造する方法において、固体 Al とハロゲン化水素とを、700℃以下の温度で反応させ、Al のハロゲン化物を生成する第一の工程と、第一の工程で生成した Al のハロゲン化物、および V 族を含有するガスとを、700℃以上の温度で基板結晶面にて反応させることで、III-V 族化合物半導体を前記基板結晶上に気相成長する第二の工程とを有し、第一の工程に用いるハロゲン化水素の量、および第一の工程に用いるハロゲン化水素のキャリアガスの量、および第二の工程に用いる V 族を含有するガスの量、の少なくとも一つの量を変化させて、組成の異なる III-V 族化合物半導体を積層することを特徴とした Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法。
5. 気相エピタキシー法による気相エピタキシャル成長を繰り返して、III 族と

して Al を含む組成異なる III-V 族化合物半導体を積層した、III-V 族化合物半導体を製造する方法において、Al を含む III 族金属の固体混合物とハロゲン化水素とを、700℃以下の温度で反応させ、Al のハロゲン化物を生成する第一の工程と、第一の工程で生成した Al のハロゲン化物、および Al 以外の III 族金属のハロゲン化物、および V 族を含有するガスとを、700℃以上の温度で基板結晶面にて反応させることで、III-V 族化合物半導体を前記基板結晶上に気相成長する第二の工程とを有し、第一の工程に用いるハロゲン化水素の量、および第一の工程に用いるハロゲン化水素のキャリアガスの量、および第二の工程に用いる V 族を含有するガスの量、の少なくとも一つの量を変化させて、組成の異なる III-V 族化合物半導体を積層することを特徴とした Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法。

6. ハロゲン化水素が、塩化水素あるいは臭化水素あるいは沃化水素であり、ハロゲン化水素のキャリアガスが、水素あるいは不活性ガス、あるいはハロゲン化水素のキャリアガスが、水素と不活性ガスの混合ガスである、請求の範囲第4項から第5項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の製造方法。

7. III 族として Al を含む III-V 族化合物半導体を、ハイドライド気相エピタキシー法で結晶成長させる装置において、700℃以下の温度に保持された第一の反応ゾーンと、700℃から1300℃の温度に保持された、第二の反応ゾーンを有することを特徴とした Al 系 III-V 族化合物半導体の製造装置。

8. 第一の反応ゾーンに、固体 Al あるいは Al を含む III 族金属の固体混合物の保持手段と、ハロゲン化水素の導入手段と、ハロゲン化水素のキャリアガスの導入手段とが具備され、第二の反応ゾーンに、種結晶基板の保持手段と、第一の反応ゾーンで生成したハロゲン化物の導入手段と、V 族を含有するガスの導入手段とが具備された、請求の範囲第7項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の製造装置。

9. 第一の反応ゾーンにおける反応が、固体 Al のハロゲン化物生成反応、ある

いは Al を含む III 族元素の固体混合物のハロゲン化物生成反応であり、第二の反応ゾーンにおける反応が、種結晶基板上的 III-V 族化合物半導体を気相エピタキシャル成長反応である請求の範囲第 7 項から第 8 項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の製造装置。

- 5 10. 第一の反応ゾーンと第二の反応ゾーンとが、単独の石英反応管の内部に隣接して配置され、石英反応管の第一の反応ゾーン位置に第一加熱手段、石英反応管の第二の反応ゾーン位置に第二加熱手段が配設され、第一の反応ゾーンで生成したハロゲン化物が、第一の反応ゾーンに導入されるガスのガス流で第二の反応ゾーンに導入されることを特徴とした、請求の範囲第 8 項から第 9 項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の製造装置。
- 10 11. ハロゲン化水素が、塩化水素あるいは臭化水素あるいは沃化水素であり、ハロゲン化水素のキャリアガスが、水素あるいは不活性ガス、あるいはハロゲン化水素のキャリアガスが、水素と不活性ガスの混合ガスである、請求項第 8 項から第 10 項に記載された Al 系 III-V 族化合物半導体の製造装置。

Source: Al

Total pressure: 1.0 atm,  
HCl input pressure:  $1.0 \times 10^{-3}$  atm,  
Carrier gas:  $H_2$

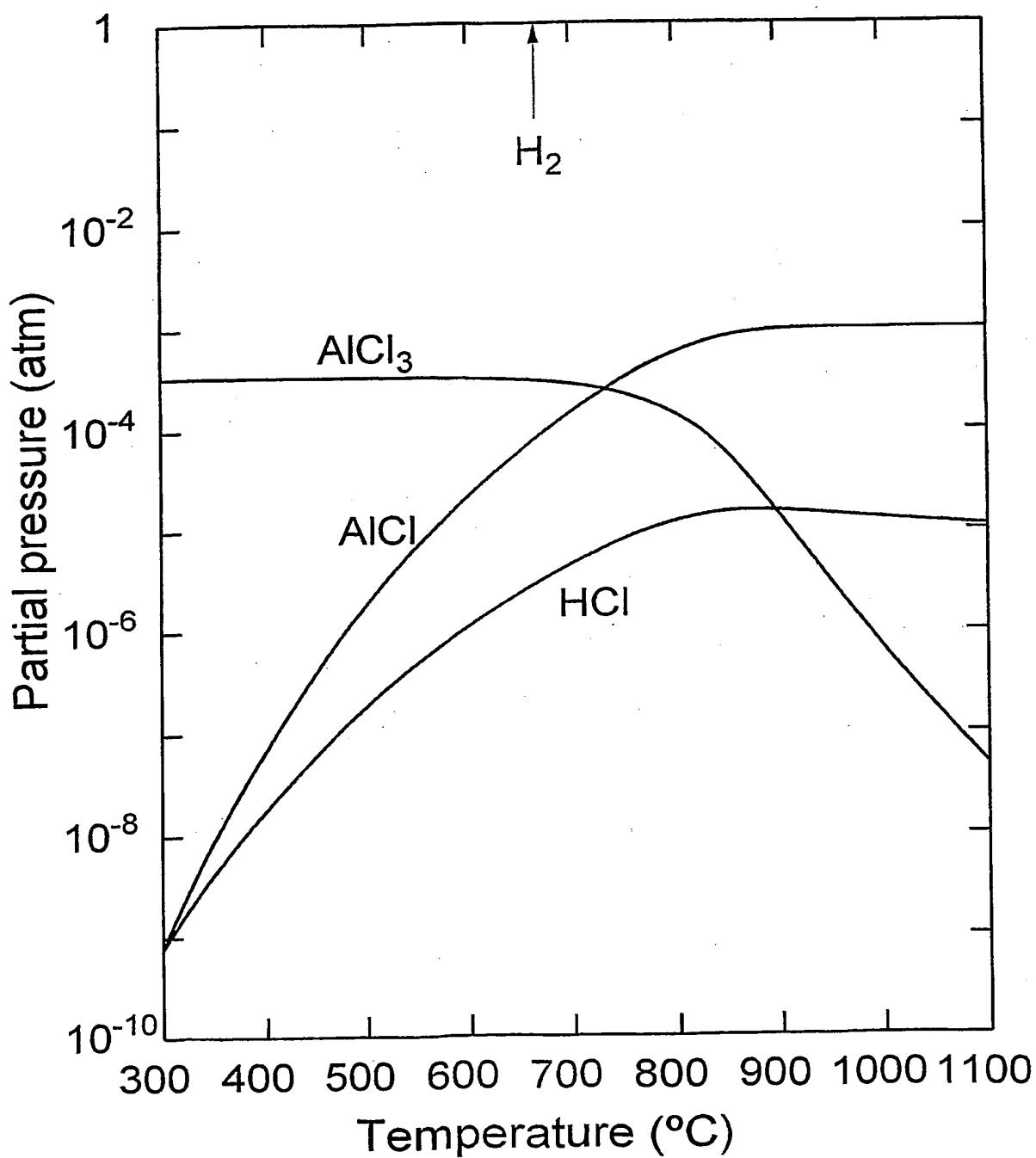


図 1

Source: Al(10%) + Ga(90%)

Total pressure: 1.0 atm,  
HCl input partial pressure:  $1.0 \times 10^{-3}$  atm,  
Carrier gas:  $H_2$

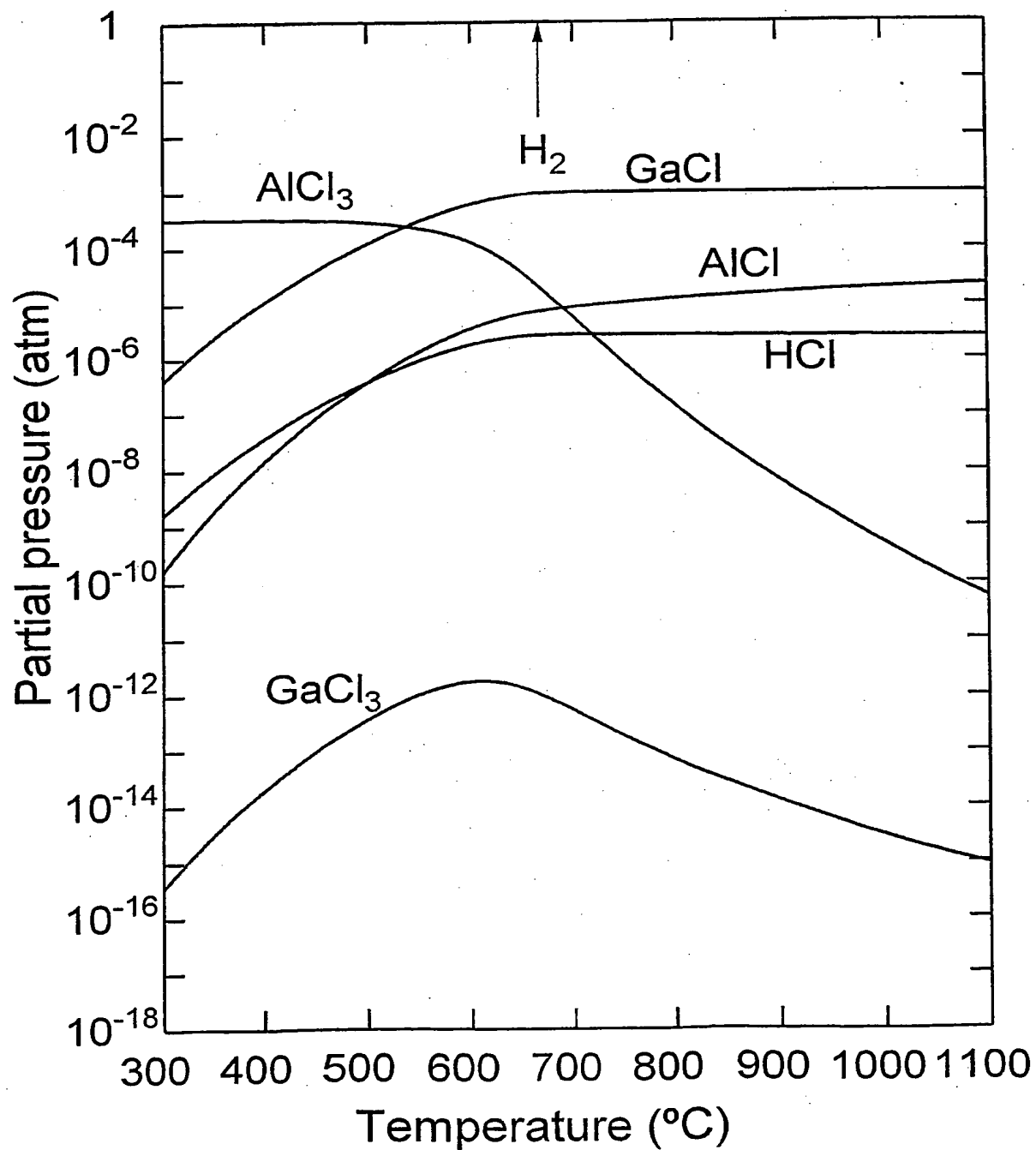


図2

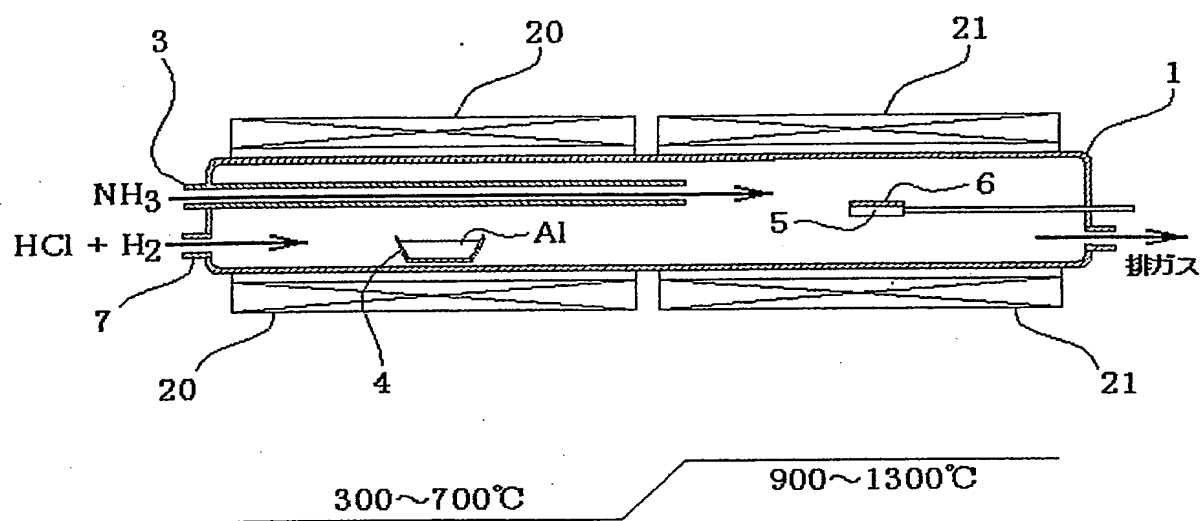


図3

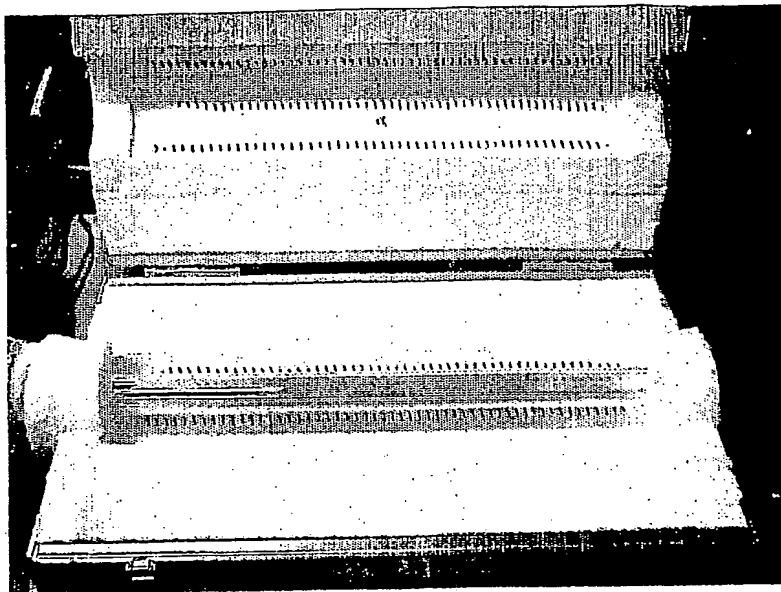


図4

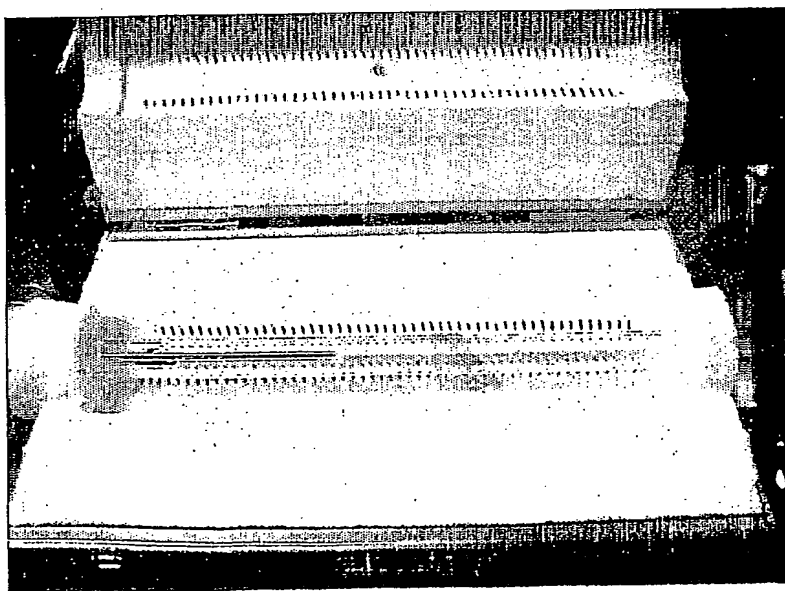


図5

4/5

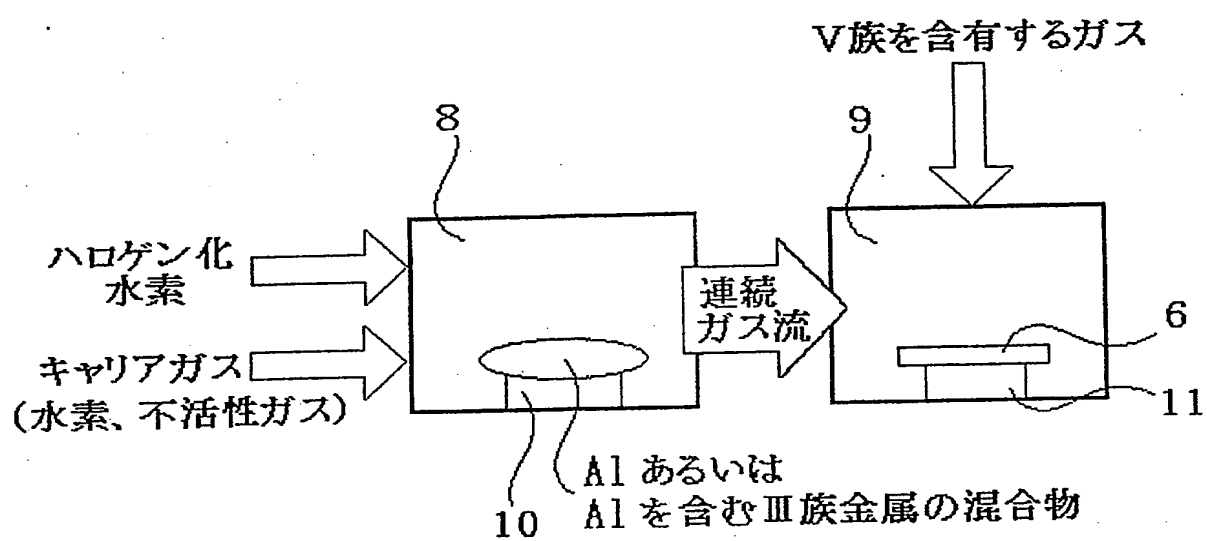


図6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**